

242. Walter Hückel und Richard Kupka: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung VI¹⁾: *cis*- und *trans*-1-Methyl-2-amino-cyclopentan und Salpetrige Säure

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 19. April 1956)

cis-1-Methyl-2-amino-cyclopentan gibt mit Salpetriger Säure unter vorzugsweiser Erhaltung der Konfiguration 1-Methyl-cyclopentanol-(2) 70:30, außerdem 1-Methyl-cyclopenten, $\Delta^1:\Delta^2$ etwa 1:1. *trans*-1-Methyl-2-amino-cyclopentan gibt zur Hälfte Waldensche Umkehrung, daneben nur 1-Methyl- Δ^1 -cyclopenten. Das Cycloolefin macht beim *cis*-Amin 23 %, beim *trans*-Amin 35 % des Reaktionsproduktes aus.

Während bei Aminen, welche die Aminogruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom eines Cyclohexanrings tragen, an zahlreichen Beispielen die Umsetzung mit Salpetriger Säure durchgeführt worden ist, ist das Beobachtungsmaterial bei entsprechenden Fünfring-Aminen recht spärlich. Seine Vermehrung erscheint deswegen angezeigt, weil für den sterischen Verlauf der bei dieser Reaktion am Sechsring stattfindenden Substitution von NH_2 durch OH speziell auf den Cyclohexanring zugeschnittene Theorien entwickelt worden sind²⁾, die eigentlich erst dann richtig bewertet werden können, wenn bei alicyclischen Ringen anderer Gliederzahl eine größere Zahl von Beispielen untersucht worden ist. Übrigens erscheint auch das Material in der aliphatischen Reihe bei der gleichen Reaktion sehr dürftig³⁾. In eine Auseinandersetzung mit den oben genannten Theorien soll daher in der vorliegenden Arbeit, die nur ein neues Beispiel aus der Cyclopentanreihe behandelt, noch nicht eingegangen werden.

Als Beispiel wurden *cis*- und *trans*-1-Methyl-2-amino-cyclopentan gewählt, weil hier die neben der Substitution zu erwartende Abspaltungsreaktion, die zu einem Cycloolefin führt, einen Vergleich mit der Abspaltungsreaktion erlaubt, die bei der Solvolyse der Toluolsulfonsäureester der entsprechenden Alkohole neben einer Ätherbildung einhergeht.

Im Hinblick auf diese Abspaltungsreaktion ist weiter ein Vergleich des Verhaltens der nicht methylierten Amine mit den methylierten in der Cyclopentan- und Cyclohexanreihe interessant; es wurden deshalb auch Cyclopentyl- und Cyclohexylamin in den Bereich der Untersuchung einbezogen.

Die Konfiguration von *cis*- und *trans*-*o*-Methyl-cyclopentanol kann als sicher feststehend gelten, denn die Bildungsbedingungen der beiden Stereoisomeren entsprechen vollkommen denen des *cis*- und *trans*-*o*-Äthyl-cyclopentanol, für das der Konfigurationsnachweis geführt worden ist⁴⁾. Da die Reduktion des 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-oxims mit Natrium

¹⁾ V. Mitteil.: W. Hückel u. H. Pietrzok, Liebigs Ann. Chem. **543**, 230 [1940].

²⁾ J. A. Mills, J. chem. Soc. [London] **1953**, 260.

³⁾ Nur 2-Amino-butan und 2-Amino-octan; Ch. K. Ingold, Structure and mechanism in org. Chemistry, S. 397, London 1953. α -Aminosäuren und α -Phenyläthylamin dürfen wegen der Wechselwirkung der Aminogruppe mit dem Carboxyl bzw. Phenyl hier nicht zum Vergleich herangezogen werden.

⁴⁾ W. Hückel u. W. Gelmroth, Liebigs Ann. Chem. **514**, 233 [1934].

und Alkohol ebenso wie die des entsprechenden Ketons sterisch fast einheitlich verläuft, während die katalytische Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen überwiegend zu der stereoisomeren Form sowohl beim Keton wie beim Oxim führt (im Mittel zu rund 75%), dürfen die unter entsprechenden Bedingungen vorzugsweise erhaltenen Alkohole und Amine als konfigurationsgleich angesehen werden. Nach der Skitaschen Regel ist jeweils das bei alkalischer Reduktion überwiegend erhaltene Isomere die *trans*-Form, das bei katalytischer Hydrierung erhaltene die *cis*-Form. Diese Feststellung erscheint deswegen wichtig, weil einige Fälle bekannt geworden sind, in denen das gleiche Reduktionsverfahren beim Keton und Oxim nicht angenähert dasselbe Mengenverhältnis von stereoisomeren Alkoholen und Aminen liefert.

1. Waldensche Umkehrung

Der aus dem *cis*-Amin mit Salpetriger Säure gebildete Alkohol besteht zu 70% aus dem *cis*-, zu 30% aus dem *trans*-1-Methyl-cyclopentanol-(2); der aus dem *trans*-Amin gebildete Alkohol aus etwa gleichen Teilen der Stereoisomeren. Das Mengenverhältnis wurde durch chromatographische Analyse der *p*-Nitrobenzoate ermittelt. Bei der Umsetzung des *cis*-amins bleibt mithin die Konfiguration überwiegend erhalten, bei der des *trans*-amins halten sich die unter Erhaltung verlaufende Reaktion und die unter Umkehr verlaufende ungefähr die Waage – der sterische Verlauf ist also nicht der gleiche wie bei der Bildung der zwei stereoisomeren 1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2), wo die Umsetzung des *cis*-amins überwiegend, die des *trans*-amins praktisch vollständig unter Waldenscher Umkehrung verläuft⁵⁾. Auch zu der Umsetzung von *cis*- und *trans*-1-Methyl-2-amino-cyclohexan⁶⁾ ist, sowohl was den sterischen Verlauf wie die Bildung von Cyclo-olefin betrifft, keine Analogie vorhanden.

2. Bildung von Cyclo-olefin

Die Menge des gebildeten Cyclo-olefins ist beim *trans*-Amin mit 35% des umgesetzten Amins größer als beim *cis*-Amin mit 23% und damit gleich der bei der Umsetzung des Cyclopentylamins gefundenen Menge. Das Methylcyclopenten aus dem *trans*-Amin ist praktisch einheitliches Δ^1 -Methylcyclopenten; aus dem *cis*-Amin entstehen ungefähr gleiche Mengen Δ^1 - und Δ^2 -Methylcyclopenten, wie sich aus der Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure ergibt. In beiden Fällen ist die Menge des Kohlenwasserstoffs geringer als bei der Umsetzung der beiden stereoisomeren 1-Cyclopentyl-cyclopentylamine-(2), wo sie rund 50% beträgt. (Die Lage der Doppelbindung wurde bei diesen nicht mit Sicherheit ermittelt; lediglich war die überwiegende Bildung des Δ^1 -Kohlenwasserstoffs wahrscheinlich gemacht worden.)

Im Vergleich mit der Cyclohexanreihe ergibt sich folgendes: Cyclohexylamin liefert mit 16–17% wesentlich weniger Cyclo-olefin als sämtliche bisher untersuchten Amine der Cyclopentanreihe. Bei den beiden stereoisomeren 1-Methyl-2-amino-cyclohexanen ist das Beobachtungsmaterial nach der quan-

⁵⁾ W. Hüchel, A. Gross u. W. Doll, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **57**, 555 [1938]. Die in dieser Arbeit sich findende Angabe, daß Cyclopentylamin mit Salpetriger Säure etwa 50% Cyclopenten liefere, ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zu berichtigen; es sind nur rund 35%.

⁶⁾ K. v. Auwers, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **62**, 117 [1927].

titativen Seite hin bislang noch recht lückenhaft⁶⁾. Für das *cis*-Amin wird die Bildung von „viel“ Cyclo-olefin (mit unbekannter Lage der Doppelbindung) bei „vollständiger“ Waldenscher Umkehrung des daneben gebildeten Alkohols angegeben; aus dem *trans*-Amin soll bei Fehlen von Kohlenwasserstoff ausschließlich der Alkohol von gleicher Konfiguration entstehen.

Der Vergleich der gebildeten Mengen an Cyclo-olefin bei der Umsetzung der Amine mit Salpetriger Säure und bei der Solvolyse der ihnen in der Konstitution und Konfiguration entsprechenden Toluolsulfonate ergibt folgendes:

Beim nicht methylierten Cyclopentanring liefert das Amin mit 32–34 % Cyclopenten viel mehr ungesättigten Kohlenwasserstoff als das Toluolsulfonat (7 %). Bei *trans*-ständigem Methyl ist für Amin wie Toluolsulfonat die Menge des Cyclo-olefins mit 35 % gleich, beim Amin gegenüber dem nicht methylierten Ring praktisch unverändert. Bei *cis*-ständigem Methyl ist die aus dem Toluolsulfonat gebildete Menge Cyclo-olefin sicherlich größer als beim Amin; ein genauer Vergleich ist hier deswegen nicht möglich, weil sich das *cis*-Toluolsulfonat während der Solvolyse allmählich in das *trans*-Toluolsulfonat umlagert.

Beim methylfreien Cyclohexanring gibt das Amin mit 17 % sehr viel weniger Cyclo-olefin als das Toluolsulfonat (71 %); ebenso bei Methyl in *trans*-Nachbarstellung (etwa 0 % gegenüber 42 %). Für die in *cis*-Nachbarstellung methylierten Verbindungen ist wegen Fehlens einer quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte beim Amin bislang kein Vergleich möglich.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen immerhin mit Sicherheit erkennen, daß die Hypothese eines und desselben Kations als Zwischenstufe beim Amin und beim Toluolsulfonat in dieser primitiven Form nicht zur Erklärung der Tatsachen ausreicht. Denn dann müßte die Menge des Cyclo-olefins bei der Umsetzung des Amins mit Salpetriger Säure und bei der Alkoholyse des Toluolsulfonats dieselbe sein; dies trifft aber (wohl zufällig) einzig und allein für *trans*-ständiges Methyl in Nachbarstellung am Fünfring zu.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentylamin wird am besten durch katalytische Hydrierung des Cyclopentanoxims (10 g) mit Raney-Nickel in Methanol (120 ccm) bei Zimmertemperatur gewonnen; Aufnahme 4.5 l H₂ in etwa 20 Stunden. Das Reaktionsprodukt läßt sich in zwei Fraktionen zerlegen: I, Sdp.₇₃₅ 107°, II, Sdp.₁₁ 95°. Aus I lassen sich 60% Cyclopentylamin, aus II 4% sek. Dicyclopentylamin (cyclo-C₅H₉)₂NH über ihre Hydrochloride gewinnen. Die katalytische Hydrierung mit Platinoxid (0.3 g) nach Adams liefert dagegen bei einer Aufnahme von 5.2 l H₂ in 12 Stdn. fast reines Dicyclopentylamin, Sdp.₁₀ 86°; Ausbeute an reinem Produkt 80% d.Theorie. Die Hydrierung von Cyclopentanon in mit Ammoniak gesättigtem Äthanol, die beim Cyclohexanon glatt geht, setzt mit Platinoxid meist erst nach Aktivieren durch Schütteln an der Luft ein. Unter verschiedenen Bedingungen bilden sich neben Cyclopentanol und unverändert bleibendem Cyclopentanon wechselnde Mengen Dicyclopentylamin, aber keine nennenswerten Mengen Cyclopentylamin. Im besten Falle wurde eine Ausbeute von 71 % an sek. Amin erreicht; eine ohne Aktivierung bei +10° in 100 ccm mit Ammoniak nahezu gesättigtem Äthanol angesetzte Hydrierung verlief rasch, lieferte aber nur 60% sek. Amin. Mit Raney-Nickel wurde unter gleichen Bedingungen während 25 Stdn. fast das gesamte Keton in Amine übergeführt, wovon 67% sek. Amin und 22% Cyclopentyl-

amin waren. — Die Reduktion von Cyclopentanonoxim mit Natrium in absol. Alkohol lieferte bei verschiedenen Versuchen nur zwischen 36–40% d. Theorie an Cyclopentylamin, im Gegensatz zu der Angabe von J. Wislicenus⁷⁾, der von einer nahezu quantitativen Ausbeute spricht.

Derivate des Dicyclopentylamins: In der Literatur ist als Derivat ein durch Umsetzung mit Phenylisocyanat erhaltener Dicyclopentylharnstoff (cyclo-C₅H₉)₂N·CO·NH·C₆H₅ vom Schmp. 128° beschrieben⁸⁾. Aus dem auf den hier beschriebenen Wegen erhaltenen sekundären Amin entstand mit Phenylisocyanat eine Verbindung vom Schmp. 181–182° (aus Methanol). Die Analyse stimmte auf die Bruttoformel C₁₇H₂₄ON₂.

C₁₇H₂₄ON₂ (272.4) Ber. C 74.90 H 9.16 N 10.25 Gef. C 75.44 H 9.07 N 10.28

Entweder haben also Sabatier und Mailhe ein anderes Amin in den Händen gehabt, oder es liegt ein Druckfehler beim Schmp. (statt 128° müßte es heißen 182°) vor. Deshalb wurde das Amin durch weitere Derivate charakterisiert.

Mit Benzoesäure-anhydrid in Äther entsteht nur das benzoesaure Salz vom Schmp. 131–132°, das durch Lauge sofort zerlegt wird. Verschiedene andere, energischere Benzoylierungsmethoden lieferten ein öliges Benzoylierungsprodukt, das auch bei Zerlegung in Fraktionen durch Chromatographie nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Die sekundäre Natur desamins wurde durch Bildung eines Nitrosamins erwiesen. Zu einer Lösung des phosphorsauren Salzes, bereitet aus 10 g Amin und 64.75 ccm 10-proz. Phosphorsäure, wurde eine konz. wässrige Lösung von 4.66 g Natriumnitrit gegeben. Stickstoffentwicklung fand nicht statt. Der zuerst ausfallende kristalline weiße Niederschlag wurde allmählich gelblich und flüssig. Nach Beendigung der Reaktion durch 2stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsprodukt i. Hochvak. destilliert; es ging unersetzt recht konstant bei 100° über und erstarrte bei +18°.

C₁₀H₁₈ON₂ (182.3) Ber. C 66.00 H 9.95 N 15.40 Gef. C 66.04 H 9.96 N 14.96

Auch durch Bildung eines nicht sauren Toluolsulfonsäureamids nach Hinsberg mit Toluolsulfochlorid und 12-proz. Kalilauge, das allerdings nur in schlechter Ausbeute erhalten wurde, wird das Amin als sekundär erwiesen. Nach der chromatographischen Reinigung über Aluminiumoxyd Aktivitätsstufe I (Woelm) aus äther. Lösung schmolz die Verbindung (C₅H₉)₂N·SO₂·C₇H₇ bei 87–88°.

1-Methyl-2-amino-cyclopentan

trans-Form: Diese wird sterisch nahezu einheitlich durch Reduktion von 1-Methylcyclopentanon-(2)-oxim mit Natrium und absol. Alkohol erhalten. Die Ausbeute an Amin übersteigt freilich bei diesem Verfahren kaum 30%, ist also ähnlich gering wie beim Cyclopentanonoxim. Das starke Überwiegen der *trans*-Form wurde durch Kristallisation des als Rohprodukt bei 106–108° (klar bei 110°) schmelzenden Benzoylderivates aus einem Gemisch von 10 Tln. Benzol und 1 Tl. Petroläther erwiesen: Aus 4.9 g wurden ohne Schwierigkeiten 3.9 g rein (77%) erhalten, Schmp. 112–113°. Da geringe Mengen der *trans*-Form in den Mutterlaugen verblieben sind, müssen von ihr insgesamt über 80% vorhanden sein, was auch dem Schmp. 106–110° des Rohproduktes entspricht. Die Benzoylverbindung scheint dimorph zu sein, denn nach dem Schmelzen und Wiedererstarren erhöht sich der Schmp. auf 116.2–116.6° (korr., mit Anschütz-Thermometer). Die Einheitlichkeit der Verbindung wurde auch durch Chromatographie erwiesen.

cis-Form: Diese wird am besten durch katalytische Hydrierung einer mit Ammoniak gesättigten methanol. Lösung von 1-Methylcyclopentanon-(2) bei 25° mit Raney-Nickel als Katalysator erhalten. Ein sekundäres Amin entsteht dabei nicht. (Auch die katalytische Hydrierung des 1-Methylcyclopentanon-(2)-oxims gibt überwiegend die *cis*-Form.) Das in einer Ausbeute von über 70% entstandene Amin, Sdp.₇₃₅ 120 bis 124°, besteht zu 72% aus der *cis*-, zu 28% aus der *trans*-Form. Dies folgt einmal aus dem Ergebnis der fraktionierten Kristallisation des bei 92–93° schmelzenden Rohproduktes aus einem Gemisch von 3 Tln. Benzol und 1 Tl. Petroläther, die 25% reine *trans*-Form

⁷⁾ J. Wislicenus u. W. Hentschel, Liebigs Ann. Chem. 275, 325 [1893].

⁸⁾ P. Sabatier u. A. Mailhe, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158, 990 [1914].

lieferte, und weiter auch aus der Bestimmung von Misch-Schmelzpunkten von aus den reinen Komponenten hergestellten Gemischen, die bei 72% *cis*-Form den Schmp. 92 bis 93° zeigen. Zur reinen *cis*-Form gelangt man am raschesten, indem man das Gemisch der benzoylierten Amine im Soxhlet mit Petroläther, Sdp. 45–40°, extrahiert und die Extraktion mit dem nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand wiederholt. Dabei ist fast nur die *cis*-Form herausgelöst worden, die aus der Lösung der zweiten Extraktion schmelzpunktrein – Schmp. 85.4° korr., mit Anschütz-Thermometer – herauskommt. Auch beim Umkristallisieren aus Äther, von dem wegen der Schwerlöslichkeit der *trans*-Form jedoch große Mengen gebraucht werden, verbleibt die *cis*-Form neben sehr geringen Mengen der *trans*-Form in den Mutterlaugen. Eine chromatographische Trennung des bei 92–93° schmelzenden Rohproduktes ließ sich nach einem Vorversuch nicht durchführen.

$C_{13}H_{17}ON$ (203.3) Ber. C 76.90 H 8.38 N 6.90

cis Gef. C 77.00 H 8.39 N 6.82

trans Gef. C 76.90 H 8.32 N 6.58

Aus ihren Benzoylverbindungen (5 g) wurden die Amine mit rauchender Salzsäure (5 ccm) im Bombenrohr bei 150° während 5 Stdn. als Hydrochloride (*cis*-Schmp. 212 bis 213°, *trans*-Schmp. 198–199°) erhalten. Eine Spaltung von wesentlich größeren Mengen als 5 g in einem Ansatz senkt die Ausbeute; sie ist beim *trans*-Amin deutlich besser als beim *cis*-Amin.

Umsetzung der Amine mit Salpetriger Säure

Reihenversuche mit Cyclohexylamin hatten ergeben, daß die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte einer Umsetzung in phosphorsaure Lösung sich im allgemeinen nicht wesentlich von denen in essigsaurer Lösung unterscheiden (s. dazu weiter unten); die Phosphorsäure bietet aber den Vorteil, daß sie sich, anders als die Essigsäure, während der Reaktion nicht teilweise mit dem Alkohol verestert. Deshalb wurde sie vorgezogen, obwohl die Menge nicht umgesetzten Amins bei ihr größer ist als bei der Essigsäure.

Wegen der Flüchtigkeit der bei der Reaktion sich bildenden Olefine wurde der durch einen gut wirkenden Rückflußkühler entweichende Stickstoff durch eine mit 30 ccm Äther beschickte, auf –40° gekühlte, mit einem Calciumchlorid-Rohr versehene Falle geleitet; selbstverständlich wurde auf vollkommene Dichtigkeit der Apparatur geachtet. Soweit die Reaktionsprodukte im Reaktionsgefäß verblieben waren, wurden sie mit Äther aufgenommen, bei einem Teil der Versuche durch mehrmaliges Ausschütteln, bei einem Teil durch Extraktion, in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert. Dabei geht, wenn man die Außentemperatur des Destillationskolbens auf 90–120° hält, Cyclopenten quantitativ, Methylcyclopenten fast quantitativ mit dem Äther über. Die Menge des Cyclo-olefins wurde nach H. P. Kaufmann mit Natriumbromid enthaltender methanolischer Bromlösung, die Menge des Alkohols nach Zerewitinoff bestimmt. Das nicht umgesetzte Amin wurde aus der ausgeätherten sauren Lösung durch Alkali in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers gewogen. Um von der Auswertung der Versuche ein Bild zu geben, sei eine Analyse der Reaktionsprodukte beim Cyclopentylamin ausführlich geschildert.

Cyclopentylamin 11 g, H_3PO_4 16 g (= 152 ccm 10-proz. H_3PO_4) = 26% Überschuß, ber. für primäres Phosphat, p_H der Lösung ~3, $NaNO_2$ 10 g in 12 ccm H_2O (12% Überschuß), 4 Stdn. bei 0°, 52 Stdn. bei 20°, dann $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50°.

Cyclopenten	n_{10}^{20} Brom ccm	g	%
a) im Ätherdestillat ...	130	0.4425	5.0
b) in der Kältefalle ...	300.7	1.02	11.6
c) beim Cyclopentanol verblieben: von 4.071 g untersucht 0.2849 g ...	6.74		
insgesamt also	47.2	0.160	1.8
		1.6045	18.4

Cyclopentanol 4.071 g davon 0.106 g: 2.92 ccm CH_4 (20°, 736 mm); daraus 18.88% OH, entspr. 3.89 g Cyclopentanol = 34.9%.

–Cyclopenten 0.160 g

3.911 g = 35.1% übereinstimmend.

Nicht umgesetztes Amin 4.395 g = 39.9%. Insgesamt von den Reaktionsprodukten erfaßt 92.45%. Umgesetztes Amin 0.0778 Mol; darauf bezogen 1.605 g = 34% Cyclopenten, 3.91 g = 58.4% Cyclopentanol.

Ein zweiter Versuch ergab 31.6% Cyclopenten, 64.6% Cyclopentanol; bei ihm war der die theoretischen Mengen NaNO_2 übersteigende Betrag an Nitrit erst nach 4 Stdn. zugefügt, das Reaktionsgemisch 7–8 Stdn. bei 0°, 12 Stdn. bei 20° und 4 Stdn. bei 60° gehalten worden.

Bei den Umsetzungen der Methylcyclopentylamine wurde eine Reaktionsdauer von rund 2 Stdn. bei 0°, 24 Stdn. bei 20°, 3–4 Stdn. bei 50° eingehalten. Der Phosphorsäure-Überschuß bewegte sich zwischen 5.5 und 25%, derjenige von Nitrit zwischen 7 und 12%; diese Unterschiede hatten keinen nennenswerten Einfluß auf das Versuchsergebnis.

1-Methyl-cyclopentylamin-(2)

	Menge in g		in %		in Mol % bezogen auf umgesetztes Amin	
<i>cis</i> -Amin	I 5.0	II 11.0	I 101.2*)	II 98.4*)	I	II
1-Methyl-cyclopentanol-(2)	1.677	3.145	45.4	42.6	77.0	74.2
1-Methyl-cyclopenten	0.444	0.797	14.6	13.4	24.3	23.0
Amin, nicht umgesetzt	1.50	3.104	41.2	42.4	–	–
<i>trans</i> -Amin	I 5.0**)	II 10.0	I 99.3*)	II 99.6*)		
1-Methyl-cyclopentanol-(2)	0.942	2.777	25.5	37.5	I 63.3	II 63.6
1-Methyl-cyclopenten	0.424	1.291	14.0	21.3	34.8	36.2
Amin, nicht umgesetzt	2.180	2.995	59.8	40.8	–	–

*) Gesamtsumme der erfaßten Reaktionsprodukte.

**) Dieser Ansatz war nur 4 Stdn. bei 20° gehalten worden, daher die verhältnismäßig große Menge nicht umgesetzten Amins. Das Verhältnis des gebildeten Alkohols zum Cyclo-olefin ist dadurch nicht beeinflusst.

Untersuchung des 1-Methyl-cyclopentanol-(2): Dieses wurde mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin durch 30 Min. langes Erwärmen verestert und der Ester in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Analyse des Stereoisomergemisches erfolgte chromatographisch nach Sauerland⁹⁾: Säule von 110 cm Länge, 1.2 cm Durchmesser, Aluminiumoxyd (Woelm) Aktivitätsstufe I; Ester in Petroläther gelöst, eluiert mit 0.8% Äthanol enthaltendem Petroläther. Die *trans*-Form (Schmp. rein 69.2°) erscheint zuerst recht rein, dann ziemlich deutlich abgesetzt die *cis*-Form (Schmp. rein 52°), weniger rein, weil sie durch geringe Mengen eines gelblichen Öles verunreinigt ist, von dem das meiste am Ende der Elution herauskommt. Deswegen ist die Menge der *cis*-Form und auch des Gesamteluats nicht exakt zu erfassen, läßt sich aber doch mit ausreichender Genauigkeit abschätzen. Das Bild der Chromatographie ist jedenfalls unterschiedlich bei dem aus *cis*- und *trans*-Amin erhaltenen Nitrobenzoat.

Aus *cis*-Amin 0.815 g kristallisiertes Eluat, davon 0.25 g in Fraktionen I vom Schmp. 66–69° (170 mg), II 55–62.5° (80 mg) und III, 0.565 g in Fraktionen mit Schmp. zwischen 52 und 43°; 0.036 g Öl. Daraus: 30% *trans*-, 70% *cis*-1-Methyl-cyclopentanol-(2).

Aus *trans*-Amin 1.26 g krist. Eluat, davon 0.605 g in Fraktionen I vom Schmp. 67 bis 69° (430 mg), II 56–62° (175 mg) und III, 0.650 g in Fraktionen mit Schmp. zwischen 51° bis 31° herab; 0.075 g Öl. Daraus: 48% *trans*-, 52% *cis*-1-Methyl-cyclopentanol-(2).

Die in den Fraktionen II enthaltene Menge *cis*-*p*-Nitrobenzoat dürfte ungefähr der in den Fraktionen III enthaltene Menge Öl, welches den Schmp. der letzten *cis*-Frak-

⁹⁾ W. Hückel u. H. D. Sauerland, Chem. Ber. 87, 1003 [1954].

tionen stark herabdrückt, entsprechen, so daß das Verhältnis (I + II):III dem wahren Mengenverhältnis *trans*:*cis* recht nahe kommen dürfte.

Oxydation der Cyclo-olefine mit Benzopersäure

Die Oxydation wurde in äther. Lösung durchgeführt, deren Gehalt an Cyclo-olefin nach H. P. Kaufmann mit $n/_{10}$ Brom in Methanol ermittelt worden war. Der Titer der zur Titration verwendeten Lösung von Benzopersäure in Chloroform wurde jodometrisch festgestellt. Die Titrationsen mit ihr wurden bei 0° durchgeführt.

Cyclopenten: 0.125 g waren durch 0.224 n Persäure nach 1 Stde. erst zu 60% oxydiert.

Methylcyclopenten aus *trans*-Amin: 0.342 g waren durch 0.218 n Persäure nach 20 Min. zu 94%, 0.542 g nach 30 Min. zu 100% oxydiert. Mit 0.09 n Persäure waren von 0.191 g nach 20 Min. 85%, nach 60 Min. 100% oxydiert.

Methylcyclopenten aus *cis*-Amin: Durch 0.224 n Persäure waren 0.165 g nach 30 Min. zu 49.7% oxydiert. Dann verringerte sich die Geschwindigkeit der Oxydation erheblich; erst nach 2 Stdn. waren 97% oxydiert. Der in der graphischen Darstellung des Oxydationsverlaufs auftretende Knick in der Kurve wird noch deutlicher, wenn man mit 0.085 n Benzopersäure arbeitet; hier sind nach 2 Stdn. 52.6% oxydiert, und erst nach 18 Stdn. 94%. Der Kohlenwasserstoff ist also uneinheitlich; er muß zu etwa gleichen Teilen aus Δ^1 - und Δ^2 -Methylcyclopenten bestehen, von denen ersteres, entsprechend den an anderen Kohlenwasserstoffen gemachten Erfahrungen, wesentlich rascher oxydiert wird, während letzteres in der Geschwindigkeit der Oxydation dem Cyclopenten näher steht, es darin freilich ebenfalls übertrifft.

Cyclohexylamin und Salpetrige Säure in phosphorsaurer Lösung

Die Umsetzung des Cyclohexylamins mit Salpetriger Säure in essigsaurer Lösung ist bereits früher eingehend untersucht worden¹⁰⁾. Da damals nur die Molprocente der Reaktionsprodukte einschließlich des nicht umgesetzten Amins angegeben worden sind, nicht aber die gefundenen Mengen an Cyclohexanol, Cyclohexylacetat und Cyclohexen auf das umgesetzte Amin bezogen worden sind, sollen hier die bei der letzteren Berechnungsweise sich ergebenden (abgerundeten) Zahlen aufgeführt werden, um einen Vergleich mit den Ergebnissen in phosphorsaurer Lösung zu ermöglichen. Im Gegensatz zur Essigsäure geht die Phosphorsäure keine Esterbildung ein.

	$C_6H_{11}OH$	$C_6H_{11}OAc$	C_6H_{10}
10-proz. Essigsäure	74	3.5	26
50-proz. Essigsäure	57	22.5	16

Demgegenüber sind mit 3-proz., 10-proz. und 40-proz. Phosphorsäure unter den in Tafel 1 zusammengestellten Bedingungen folgende Zahlen in Molprozenten gefunden worden:

	3-proz.	10-proz.	40-proz. H_3PO_4
$C_6H_{11}OH$	79.6	76.5; 76.6; 81.2	80.5
C_6H_{10}	15.6	15.2; 15.9; 16.95	16.0
% der theoret. zu erwartenden Reaktionsprodukte	95.2	91.2; 92.5; 98.5	96.5

Die Konzentration der Phosphorsäure hat hier also keinen nennenswerten Einfluß auf das Mengenverhältnis; der Fall liegt also anders als bei der Essigsäure, bei der durch Erhöhung der Konzentration die Menge des Cyclohexens wie des Cyclohexanols stark zu Gunsten des Cyclohexylacetats zurückgeht. Dieses profitiert sowohl von dem Rückgang des Cyclohexens um etwas mehr als $1/3$, wie von dem Rückgang des Cyclohexanols um nicht ganz $1/3$. Rechnet man Cyclohexanol und Cyclohexylacetat zusammen, so entspricht das Ergebnis der Umsetzung in phosphorsaurer Lösung ungefähr dem in 50-proz. Essigsäure.

¹⁰⁾ W. Hückel u. E. Wilip, J. prakt. Chem. [2] 158, 21 [1941].

Tafel 1. Versuchsbedingungen bei der Umsetzung von Cyclohexylamin mit HNO_2 in phosphorsaure Lösung

Nr.	Amin	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	%	Über- schuß	$\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Über- schuß	Temp.	Dauer in Std.
1	12.40	19.6 in 596	~ 3	ca. 60%	13.8 in 20	ca. 60%	0°	2
							22°	36
							90°	2
2	24.75	24.5 in 261	~10	—	17.2 in 24	—	0°	6
							22°	44
							90°	2
3	12.40	12.25 in 123	~10	—	8.62 in 15	—	0°	6
							22°	44
							90°	2
4	12.40	12.25 in 123	~10	—	8.62 in 15	—	0°	2
							22°	18
							90°	2
5	12.40	13.65 in 22	~40	ca. 20%	8.6 in 12	—	0°	2
							22°	16
							90°	2

Tafel 2. Reaktionsprodukte bei den Versuchen nach Tafel 1, a) bezogen auf Gesamtamin, b) auf umgesetztes Amin

Nr.	a)					b)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Cyclohexanol .	56	61	53	63	67	80	76	77	81	81
Cyclohexen . . .	11	12	11	13	13	16	15	16	17	16
Amin, nicht umgesetzt . . .	30	20	30	22	17	—	—	—	—	—
Summe, % . . .	97	93	94	99	97	96	91	93	98	97

Bei den Aminen der Cyclopentanreihe ist die Menge des nicht umgesetzten Amins erheblich größer als beim Cyclohexylamin. Außerdem wird beim *cis*-1-Methyl-cyclopentylamin-(2) durch Anwendung eines etwa 20% über die Bildung des primären Phosphats hinausgehenden Überschusses an Phosphorsäure die Menge des nicht umgesetzten Amins noch weiter stark in einem Maße erhöht, wie es beim Cyclohexylamin nicht zu beobachten ist. So blieben bei dem Ansatz: 3.67 g *cis*-1-Methyl-cyclopentylamin-(2), 4.5 g H_3PO_4 in 46 ccm Wasser (25% Überschuß) und 2.8 g NaNO_2 in 12 ccm Wasser 74% des Amins unumgesetzt, während bei einem entsprechenden Ansatz mit 4.05 g H_3PO_4 in 41 ccm Wasser (12% Überschuß) nur 41% unumgesetzt blieben. Etwa 40% nicht umgesetztes Amin findet man beim Cyclopentylamin bei 26% H_3PO_4 -Überschuß und beim *trans*-1-Methyl-cyclopentylamin-(2) bei 5–6% H_3PO_4 -Überschuß.